

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-338211

(43)Date of publication of application : 27.11.2002

(51)Int.Cl. C01B 13/14
C01G 23/07
C01G 25/00
C01G 25/02

(21)Application number : 2001-392088 (71)Applicant : INST OF PHYSICAL & CHEMICAL
RES
(22)Date of filing : 25.12.2001 (72)Inventor : KUNITAKE TOYOKI
ICHINOSE IZUMI
FUJIKAWA SHIGENORI
KO TAKEKUNI

(30)Priority

Priority number : 2001070873 Priority date : 13.03.2001 Priority country : JP

(54) THIN FILM MATERIAL OF AMORPHOUS METAL OXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method, by which a thin film of low density amorphous metal oxide is formed surely with excellent thickness precision.

SOLUTION: The thin film of the amorphous metal oxide is manufactured by removing an organic component from an organic/metal oxide composite thin film, in which the organic component is molecularly dispersed, by oxygen plasma treatment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-338211

(P2002-338211A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 1 B 13/14		C 0 1 B 13/14	Z 4 G 0 4 2
C 0 1 G 23/07		C 0 1 G 23/07	4 G 0 4 7
25/00		25/00	4 G 0 4 8
25/02		25/02	

審査請求 有 請求項の数19 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2001-392088(P2001-392088)
(22) 出願日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)
(31) 優先権主張番号 特願2001-70873(P2001-70873)
(32) 優先日 平成13年3月13日 (2001. 3. 13)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006792
理化学研究所
埼玉県和光市広沢 2 番 1 号
(72) 発明者 国武 豊喜
埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所
内
(72) 発明者 一ノ瀬 泉
埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所
内
(74) 代理人 110000109
特許業務法人特許事務所サイクス (外 3
名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アモルファス状金属酸化物の薄膜材料

(57) 【要約】

【課題】 低密度のアモルファス状金属酸化物薄膜を厚み精度よく且つ確実に形成し得る製造方法を提供すること。

【解決手段】 有機成分が分子的に分散した有機／金属酸化物複合薄膜から酸素プラズマ処理により有機成分を取り除くことによりアモルファス状金属酸化物薄膜を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機成分が分子的に分散した有機／金属酸化物複合薄膜の有機成分に対応する部分が除去された構造を有するアモルファス状金属酸化物の薄膜材料。

【請求項 2】 有機成分が分子的に分散した有機／金属酸化物複合薄膜の有機成分を酸素プラズマ処理により取り除くことにより製造されるアモルファス状金属酸化物の薄膜材料。

【請求項 3】 密度が $0.5 \sim 3.0 \text{ g/cm}^3$ である請求項 1 または 2 に記載のアモルファス状金属酸化物の薄膜材料。

【請求項 4】 密度が $0.8 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ である請求項 3 に記載のアモルファス状金属酸化物の薄膜材料。

【請求項 5】 厚みが $0.5 \sim 100 \text{ nm}$ である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のアモルファス状金属酸化物の薄膜材料。

【請求項 6】 厚みが $0.5 \sim 50 \text{ nm}$ である有機／金属酸化物複合薄膜から製造される請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のアモルファス状金属酸化物の薄膜材料。

【請求項 7】 有機成分が $15 \sim 85$ 重量% である有機／金属酸化物複合薄膜から製造される請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のアモルファス状金属酸化物の薄膜材料。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のアモルファス状金属酸化物の薄膜が固体表面に形成されている材料。

【請求項 9】 前記固体が薄膜である請求項 8 に記載の材料。

【請求項 10】 前記固体が微粒子である請求項 8 に記載の材料。

【請求項 11】 前記固体が金属アルコキシド基に対する反応性基を表面に有しており、該反応性基の少なくとも一部を介して前記薄膜に結合している請求項 8 ～ 10 のいずれかに記載の材料。

【請求項 12】 前記固体の表面が意図的にデザインされた凹凸を有しており、該基板の表面に形成されたアモルファス状金属酸化物の薄膜が該デザインを反映している請求項 8 ～ 11 のいずれかに記載の材料。

【請求項 13】 有機成分が分子的に分散した有機／金属酸化物複合薄膜を化学吸着と洗浄操作により固体表面に形成し、酸素プラズマ処理により有機成分を取り除くことによりアモルファス状金属酸化物の薄膜とする工程を経て製造される請求項 8 ～ 12 のいずれかに記載の材料。

【請求項 14】 前記固体が有機ナノ粒子であり、該有機ナノ粒子が前記酸素プラズマ処理により取り除かれて中空状のアモルファス状金属酸化物を形成している請求項 13 に記載の材料。

【請求項 15】 前記固体表面に、金属アルコキシド基を有する化合物を接触させることにより、該金属アルコ

キシド基を有する化合物を化学吸着させ、ついで過剰の金属アルコキシド基を有する化合物を洗浄により除去した後、固体表面に存在する金属アルコキシド基を有する化合物を加水分解して金属酸化物薄膜を形成させ、さらに、必要に応じて形成された金属酸化物薄膜の表面上に上記金属酸化物薄膜を形成させる操作を 1 回以上施した後、表面層を形成する金属酸化物薄膜の表面に該金属酸化物薄膜表面に化学吸着し且つ表面に金属アルコキシド基に対する反応性基を形成し得る有機化合物を接触させ、過剰の有機化合物を除去することで有機化合物薄膜を形成させ、さらに該有機化合物薄膜の表面層に上記金属酸化物薄膜を形成させる操作を 1 回以上施した後、酸素プラズマ処理により有機成分を取り除くことで製造される請求項 13 または 14 に記載の材料。

【請求項 16】 前記固体表面に、金属アルコキシド基を有する化合物を接触させることにより、該金属アルコキシド基を有する化合物を化学吸着させ、ついで過剰の金属アルコキシド基を有する化合物を洗浄により除去した後、固体表面に存在する金属アルコキシド基を有する化合物を加水分解して金属酸化物薄膜を形成させ、さらに、必要に応じて形成された金属酸化物薄膜の表面上に上記金属酸化物薄膜を形成させる操作を 1 回以上施した後、表面層を形成する金属酸化物薄膜の表面に該金属酸化物薄膜表面に化学吸着し且つ表面に金属アルコキシド基に対する反応性基を形成し得る有機化合物を接触させ、過剰の有機化合物を除去することで有機化合物薄膜を形成させ、さらに上記金属酸化物薄膜を形成させる操作と有機化合物薄膜を形成させる操作を少なくとも 1 回以上繰り返し、さらに必要に応じて有機化合物薄膜の表面上に上記金属酸化物薄膜を形成させる操作を 1 回以上施した後、酸素プラズマ処理により有機成分を取り除くことで製造される請求項 13 または 14 に記載の材料。

【請求項 17】 前記金属酸化物薄膜または前記有機化合物薄膜の少なくとも 1 層を他層の金属酸化物薄膜または有機化合物薄膜と異なる金属酸化物薄膜または有機化合物薄膜によって構築し、酸素プラズマ処理により有機成分を取り除くことで製造される請求項 16 に記載の材料。

【請求項 18】 金属アルコキシド基を有する化合物、水酸基もしくは金属アルコキシド基と結合し得る基を有する有機化合物からなる有機／金属アルコキシド複合化合物を形成させ、これを前記固体表面に接触させることにより、該有機／金属アルコキシド複合化合物を化学吸着させ、ついで過剰の有機／金属アルコキシド複合化合物を洗浄により除去した後、固体表面に存在する有機／金属アルコキシド複合化合物を加水分解して有機／金属酸化物複合薄膜を形成させ、さらに必要に応じて上記有機／金属酸化物複合薄膜を形成させる操作を少なくとも 1 回以上繰り返した後、酸素プラズマ処理により有機成分を取り除くことで製造される請求項 13 または 14 に

記載の材料。

【請求項 19】 前記金属アルコキシド基に対する反応性基または前記金属アルコキシド基と結合し得る基が水酸基またはカルボキシル基である、請求項 15～18 のいずれかに記載の材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低密度かつ厚み精度が良いアモルファス状金属酸化物の薄膜材料に関する。詳しくは、有機材料と金属酸化物が分子レベルで高度に分散した有機／金属酸化物複合薄膜から有機成分を酸素プラズマ法により取り除く新規な技術により、ナノメートルの膜厚を有する低密度のアモルファス状金属酸化物薄膜を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】ナノレベルで厚み制御された金属酸化物薄膜は、材料の化学的・力学的・光学的特性の改良、触媒、ガス等の物質分離、各種センサーの製造、高密度の電子デバイス、など広範囲の分野で重要な役割を果たすことが期待されている。既に、次世代を担う 10～20 nm 集積回路技術では、極めて高精度の絶縁薄膜の作成が要求されており、高密度メモリーや薄膜磁気記憶ヘッドの製造工程でも同様な要求がある。

【0003】従来、金属酸化物薄膜の作成には、スパインコーティング法や CVD 法が用いられてきた。一方、膜厚や酸化物の組成を制御しながらナノ薄膜を製造するためには、上記 CVD 法の他に 2 重イオンビームによるスパッタリング、金属の蒸着と表面の酸素プラズマによる酸化皮膜の同時作成、酸化物薄膜中への低速イオンビームによるインプラネーションなどにより行われてきた。これらの真空技術を利用する方法は、圧力、基板温度、原料となるガスやターゲットの選択範囲が大きく、均一な膜厚を構築するための重要な技術となっている。しかしながら、高純度シリコン表面の酸化皮膜などの特殊な例を除くと、ナノレベルで膜厚が制御できるものは少ない。これは、金属酸化物が一般に CVD 法に適しておらず、微小なドメインやクラックが形成しやすいためである。金属酸化物のエピタキシャル成長に関する技術も報告されているが、このような薄膜成長技術は、条件設定の範囲が狭く、実用的なものとはなっていない。

【0004】ナノ領域での酸化物薄膜の製造において解決すべき問題点には、膜厚の均一性の向上、低温での薄膜形成プロセス、緻密な多孔性薄膜の製造、基板との接着性の向上、絶縁性の向上と超低誘電率の実現、あるいは高誘電薄膜などが挙げられる。特に低温での薄膜形成プロセスは、超微細加工技術におけるデバイス特性の熱による劣化を防ぐことができ、有機材料を用いた分子デバイスの製造には不可欠な技術となる。緻密な多孔性薄膜は、優れた超低誘電特性が期待でき、ナノ領域の配線技術と並んで、次世代高集積回路の製造における重要な

基板技術となる。このような背景から、ゼオライトのような多孔性薄膜を基板表面に作成するための研究が活発に行われているが、現時点では十分な性能が得られていない。

【0005】穏和な条件下での酸化物薄膜の作成法として、ウェットプロセスでの様々な薄膜作成技術が工夫されてきた。気／液界面で金属アルコキシドを加水分解して基板表面に移し取り焼成する方法、長鎖アルキルカルボン酸の金属塩のラングミュア・ブロッジェット多層膜やポリシロキサンコートフィルムを酸素プラズマ処理する方法などである。しかしながら、これらの方法では、酸化物薄膜を得るのに加熱を必要とする場合が多く、気／液界面からの移し取る操作を含むため、目的に適した分子の種類や基板の選択に制限があり、またナノスケールで凹凸のある基板表面に適用することが困難である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、低密度のアモルファス状金属酸化物薄膜を厚み精度よく且つ確実に形成し得る製造方法として満足が行くものは、これまで開発されるに至っていない。そこで本発明は、このような薄膜材料を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために表面ゾルゲル法と酸素プラズマを組み合わせることを考えた。表面ゾルゲル法は、表面に水酸基を有する固体基板と金属アルコキシド化合物を化学的に吸着させて、これを加水分解することで分子厚みの酸化物超薄膜を作成する方法である。最外層のアルコキシド基の加水分解によって生じる新たな水酸基は、再度、金属アルコキシド化合物の化学吸着に利用できる。このため、吸着と加水分解操作を繰り返すことで、一層がナノメートル程度の厚みをもつ金属酸化物の多層膜を作成することが可能である。表面ゾルゲル法は、有機／金属酸化物複合薄膜の製造に適用することができる。例えば、水酸基を持つ有機分子と金属アルコキシド化合物と交互に表面吸着させることにより、ナノ複合多層膜を形成することができる。一方、活性水酸基をもつ有機分子を金属アルコキシド化合物とあらかじめ反応させて、両者の複合体を形成しておき、これを表面ゾルゲル法により固体表面に逐次吸着させることによって、有機／金属酸化物複合薄膜を形成することができる。このような表面ゾルゲル法による有機／金属酸化物複合薄膜の作成法は、金属アルコキシドに対して反応活性な水酸基やカルボキシル基等の官能基を有する無機・有機・金属・高分子等のあらゆる材料表面に複合薄膜を製造することができる。また、溶液からの吸着に基づくために、基板の形状に依存せずに一様な複合薄膜の製造が可能である。さらに、吸着させる金属アルコキシドや有機化合物の種類や吸着順序を選択することで、複合薄膜中の金属酸化物や有機化合物の組成をナノメートルレベルで制御する

ことが可能である。

【0008】本発明者らは、緻密かつ低密度のアモルファス状金属酸化物薄膜を作成する場合、有機／金属酸化物複合薄膜から酸素プラズマ等の方法で有機成分を除去する方法が好適と考えた。その結果、有機成分が分子的に分散した有機／金属酸化物複合薄膜の有機成分を酸素プラズマ処理により取り除くことにより、所望のアモルファス状金属酸化物の薄膜材料を製造することができることを見出し、本発明に到達した。

【0009】すなわち本発明は、有機成分が分子的に分散した有機／金属酸化物複合薄膜の有機成分に対応する部分が除去された構造を有するアモルファス状金属酸化物の薄膜材料を提供するものである。また本発明は、有機成分が分子的に分散した有機／金属酸化物複合薄膜の有機成分を酸素プラズマ処理により取り除くことにより製造されるアモルファス状金属酸化物の薄膜材料を提供するものである。本発明に係るアモルファス状金属酸化物の薄膜材料の密度は $0.5 \sim 3.0 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $0.8 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ であるものがより好ましく、厚みは $0.5 \sim 100 \text{ nm}$ であることが好ましい。また、本発明の薄膜材料は、厚みが $0.5 \sim 50 \text{ nm}$ 、有機成分が $15 \sim 85$ 重量%である有機／金属酸化物複合薄膜から製造することが好ましい。

【0010】このアモルファス状金属酸化物薄膜は、薄膜や微粒子などの固体表面に形成することができる。表面が意図的にデザインされた凹凸を有している固体上に薄膜を形成すれば、デザインを反映した薄膜を得ることができる。このような固体表面に薄膜を形成した材料は、有機成分が分子的に分散した有機／金属酸化物複合薄膜を化学吸着と洗浄操作により固体表面に形成し、酸素プラズマ処理により有機成分を取り除くことによりアモルファス状金属酸化物の薄膜とする工程を経て製造することができる。固体として有機ナノ粒子を用い、酸素プラズマ処理により有機ナノ粒子を取り除けば中空状のアモルファス状金属酸化物を形成することができる。

【0011】また本発明は、金属アルコキシド基に対する反応性基を表面に有する固体表面に金属アルコキシド基を有する化合物を接触させることにより、該金属アルコキシドを有する化合物を化学吸着させ、ついで過剰の金属アルコキシド基を有する化合物を洗浄により除去した後、固体表面に存在する金属アルコキシドを有する化合物を加水分解して金属酸化物薄膜を形成させ、さらに、必要に応じて形成された金属酸化物薄膜の表面上に上記金属酸化物薄膜を形成させる操作を1回以上施した後、表面層を形成する金属酸化物薄膜の表面に該金属酸化物薄膜表面に化学吸着し且つ表面に金属アルコキシド基に対する反応性基を形成し得る有機化合物を接触させ、過剰の有機化合物を除去することで有機化合物薄膜を形成させ、さらに該有機化合物薄膜の表面層に上記金属酸化物薄膜を形成させる操作を1回以上施した後、酸

素プラズマ処理により有機成分を取り除く（以下「方法A」という）ことで製造される材料を提供する。

【0012】また本発明は、金属アルコキシド基に対する反応性基を表面に有する固体表面に金属アルコキシド基を有する化合物を接触させることにより、該金属アルコキシドを有する化合物を化学吸着させ、ついで過剰の金属アルコキシド基を有する化合物を洗浄により除去した後、固体表面に存在する金属アルコキシドを有する化合物を加水分解して金属酸化物薄膜を形成させ、さらに、必要に応じて形成された金属酸化物薄膜の表面上に上記金属酸化物薄膜を形成させる操作を1回以上施した後、表面層を形成する金属酸化物薄膜の表面に該金属酸化物薄膜表面に化学吸着し且つ表面に金属アルコキシド基に対する反応性基を形成し得る有機化合物を接触させ、過剰の有機化合物を除去することで有機化合物薄膜を形成させ、さらに上記金属酸化物薄膜を形成させる操作と有機化合物薄膜を形成させる操作を少なくとも1回以上繰り返し、さらに必要に応じて有機化合物薄膜の表面上に上記金属酸化物薄膜を形成させる操作を1回以上施した後、酸素プラズマ処理により有機成分を取り除くことで製造される材料を提供する。ここでの薄膜材料の製造工程において、金属酸化物薄膜または有機化合物薄膜の少なくとも1層を他層の金属酸化物薄膜または有機化合物薄膜と異なる金属酸化物薄膜または有機化合物薄膜によって構築し、酸素プラズマ処理により有機成分を取り除くことで製造することも可能である。

【0013】また、本発明は、金属アルコキシド基を有する化合物、水酸基もしくは金属アルコキシド基と結合し得る基を有する有機化合物からなる有機／金属アルコキシド複合化合物を形成させ、これを金属アルコキシド基に対する反応性基を表面に有する固体表面に接触させることにより、該有機／金属アルコキシド複合化合物を化学吸着させ、ついで過剰の有機／金属アルコキシド複合化合物を洗浄により除去した後、固体表面に存在する有機／金属アルコキシド複合化合物を加水分解して有機／金属酸化物複合薄膜を形成させ、さらに必要に応じて上記有機／金属酸化物複合薄膜を形成させる操作を少なくとも1回以上繰り返した後、酸素プラズマ処理により有機成分を取り除く（以下「方法B」という）ことで製造される材料を提供する。なお、前記金属アルコキシド基に対する反応性基または前記金属アルコキシド基と結合し得る基としては、水酸基またはカルボキシル基を例示することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下において、本発明のアモルファス状金属酸化物の薄膜材料等について説明する。なお、本明細書において「～」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を意味する。

【0015】本発明のアモルファス状金属酸化物の薄膜

材料は、ひとつの側面から記述すると、有機成分が分子的に分散した有機／金属酸化物複合薄膜の有機成分に対応する部分が除去された構造を有する。ここでいう「有機成分に対応する部分が除去された構造」とは、有機／金属酸化物複合薄膜の有機成分が存在していた空間配置に対応するように空隙が形成されている構造を意味する。すなわち、有機／金属酸化物複合薄膜の有機成分が存在していた部分がそのまま空隙になっている構造、有機／金属酸化物複合薄膜の有機成分が存在していた部分を中心としてその近傍が空隙になっている構造、有機／金属酸化物複合薄膜の有機成分が存在していた部分またはその近傍が空隙になっておりさらにそれらの空隙の一部が互いにつながって網目状になっている構造などを含む。本発明のアモルファス状金属酸化物の薄膜材料は、別の側面から記述すると、有機成分が分子的に分散した有機／金属酸化物複合薄膜の有機成分を酸素プラズマ処理により取り除くことにより製造されるアモルファス状金属酸化物の薄膜材料であることができる。

【0016】本発明に係る薄膜材料は、固体表面に形成することが好ましい。固体の種類は、その表面に薄膜材料を形成させることができるものであれば、特に制限されない。本発明の薄膜材料が金属アルコキシド基を有する化合物を用いて製造することが好ましいことを考慮すれば、金属アルコキシド基に対する反応性基を有する固体を用いることが望ましい。金属アルコキシド基に対する反応性基としては、水酸基やカルボキシル基が好ましい。固体を構成する材料は特に制限されず、例えば有機物、無機物、金属等の様々な材料を用いることができる。具体的な代表例としては、ガラス、酸化チタン、シリカゲル等の無機物よりなる固体、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、セルロース、フェノール樹脂等の有機物よりなる固体、表面が酸化され易い特性を有する鉄、アルミニウム、シリコン等の金属を挙げることができる。

【0017】表面に反応性基を持たない固体（例えば硫化カドミウム、ポリアニリン、金等）に本発明の薄膜材料を形成する場合には、該固体表面に水酸基またはカルボキシル基を導入しておくことが推奨される。水酸基の導入は、公知の方法が特に制限なく採用される。例えば、金の表面には、メルカプトエタノールなどの吸着により、水酸基を導入することができる。また、カチオン電荷を有する基板表面には、ポリアクリル酸等のアニオン性高分子電解質を極めて薄く吸着させることで、カルボキシル基を導入することができる。

【0018】上記固体表面に存在させる水酸基またはカルボキシル基の量は、形成される有機／金属酸化物複合薄膜の密度に影響を及ぼす。このため、良好な金属酸化物薄膜を形成するためには、固体表面に存在する反応性基（特に水酸基またはカルボキシル基）は、一般には、 $5.0 \times 10^{13} \sim 5.0 \times 10^{14}$ 当量/cm²、好まし

くは、 $1.0 \times 10^{14} \sim 2.0 \times 10^{14}$ 当量/cm²の範囲が適当である。

【0019】固体の形状や表面状態は、特に制限されない。即ち、本発明の方法は、溶液からの化学吸着と洗浄操作により有機／金属酸化物複合薄膜を形成することに基づいているため、該表面は、平滑である必要がない。このため、繊維状、ビーズ上、粉末状、薄片状など様々な形態の固体表面、あるいはチューブの内壁やフィルターや多孔質の内部表面からより大面積のものまで、多様な固体表面に本発明の薄膜材料を形成させることができる。特に、リソグラフィ法で作成した凹凸のある基板、有機や無機のナノ粒子が周期的に2次元配列した基板の表面、有機超薄膜の表面、タバコモザイクウイルス等の生体高分子が2次元配列した基板表面などへも本発明の薄膜材料を形成することが可能である。また、特に限定される訳ではないが、例えば表面ゾルゲル法などの手法により作成された金属酸化物薄膜の上に本発明の薄膜材料を作成することもできる。

【0020】これらの固体表面に本発明に係る有機／金属酸化物複合薄膜を形成する方法は、特に制限されないが、好ましい方法として上記方法Aならびに方法Bを挙げることができる。

【0021】方法Aならびに方法Bにおける「金属アルコキシド基を有する化合物」としては、金属アルコキシド基を有する公知の化合物が特に制限なく使用される。代表的な化合物を例示すれば、チタンブトキシド (Ti (OR)₄)、ジルコニウムプロポキシド (Zr (OR)₄)、アルミニウムブトキシド (Al (OR)₃)、ニオブブトキシド (Nb (OR)₅)、テトラメトキシシラン (Si (OMe)₄) 等の金属アルコキシド化合物；メチルトリメトキシシラン (MeSi (OMe)₃)、ジエチルシエトキシシラン (Et₂Si (OEt)₂) 等の2個以上のアルコキシド基を有する金属アルコキシド；BaTi (OR)_xなどのダブルアルコキシド化合物などの金属アルコキシド類が挙げられる。

【0022】また、本発明では、上記金属アルコキシド類の他に、該金属アルコキシドに少量の水を添加し、部分的に加水分解、縮合させて得られるアルコキシドゲルの微粒子、複数個あるいは複数種の金属元素を有する二核あるいはクラスター型のアルコキシド化合物、酸素原子を介して一次元に架橋した金属アルコキシド化合物に基づく高分子などを使用することも可能である。また、これらの金属アルコキシド基を有する化合物は、必要に応じて2種類以上を組み合わせて用いることができる。方法Aにおける「金属酸化物薄膜表面に化学吸着し且つ表面に金属アルコキシド基に対する反応性基を形成し得る有機化合物」は、配位結合や共有結合等の化学結合に基づいて該金属酸化物薄膜表面に結合できる化合物であり、引き続き洗浄操作においても該金属酸化物薄膜と強

固な結合を保持する化合物である。このような目的に合致した化合物としては、特に制限される訳ではないが、複数の水酸基やカルボキシル基を有する化合物が好適に用いられる。具体的な化合物を例示すれば、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸、ポリグルタミン酸、デンプン等の高分子化合物、グルコースやマンノース等の2糖類や単糖類などが挙げられる。もちろん、複数の水酸基を有する色素等の低分子化合物も好適である。

【0023】方法Bにおける「水酸基もしくは金属アルコキシド基と結合し得る基を有する有機化合物」は、金属アルコキシド基もしくは金属アルコキシド基が加水分解して生じた水酸基と配位結合や共有結合等の化学結合に基づいて結合できる化合物である。このような目的に合致した化合物としては、特に制限される訳ではないが、金属アルコキシド基やカルボキシル基や水酸基を有する化合物が好適に用いられる。具体的な化合物を例示すれば、フェニルトリメトキシシラン等のアルコキシド基を有する有機シラン化合物、安息香酸などのカルボキシル基を有する有機化合物、グルコースやマンノース等の2糖類や単糖類などが挙げられる。

【0024】方法Bでは、前記「水酸基もしくは金属アルコキシド基と結合し得る基を有する有機化合物」と「金属アルコキシド基を有する化合物」から「有機／金属アルコキシド複合化合物」を形成させたものを固体表面への吸着に用いる。方法Bでの上記複合化合物の形成の方法は、特に制限はない。一般には、「水酸基もしくは金属アルコキシド基と結合し得る基を有する有機化合物」と「金属アルコキシド基を有する化合物」を有機溶媒中で混合する方法が好適である。また、必要に応じて少量の水を添加し、上記複合化合物を形成させることも可能である。

【0025】方法Aならびに方法Bでは、これらの材料を用いて、固体表面に化学吸着を行う。まず、金属アルコキシド基を有する化合物もしくは有機／金属アルコキシド複合化合物を、金属アルコキシド基に対する反応性基を表面に有する固体表面に接触させることにより該金属アルコキシドを有する化合物を化学吸着させる。金属アルコキシド基を有する化合物と固体との接触は、該固体表面に飽和吸着させる方法が特に制限なく採用される。一般には、金属アルコキシド基を有する化合物を有機溶媒に溶解させた溶液に固体を浸漬するか、該溶媒をスピンコート等の方法により固体表面に塗布する方法が好適に用いられる。ここで用いる溶媒は、特に制限されない。例えば、メタノール、エタノール、トルエン、プロパノール、ベンゼン等を単独で或いはこれらを混合して用いることができる。なお、方法Bでの有機／金属アルコキシド複合化合物の形成をこれらの溶媒中で行ってもよい。

【0026】上記溶液中の金属アルコキシド基を有する

化合物の濃度は、1～100mM程度が好適である。また、有機／金属アルコキシド複合化合物の濃度は、複合化に用いた金属アルコキシド基を有する化合物の濃度に換算して1～100mM程度が好適であり、複合化に用いた「水酸基もしくは金属アルコキシド基と結合し得る基を有する有機化合物」の濃度として0.01～50mM程度が好適である。さらに、接触時間及び温度は、用いられた金属アルコキシド基を有する化合物の活性によって異なり、一概に限定することはできないが、一般には、1分から数時間で、0～100℃の範囲内で決定すればよい。また、上記化学反応の際、酸や塩基などの触媒を用いることで、これらの工程に必要な時間を大幅に短縮することも可能である。

【0027】上記の接触操作により、固体表面には、その表面の水酸基またはカルボキシル基に対して飽和吸着量の金属アルコキシド基を有する化合物または有機／金属アルコキシド複合化合物と物理吸着による金属アルコキシド基を有する化合物または有機／金属アルコキシド複合化合物とが存在する。均一で様な薄膜を得るためには、上記過剰に吸着する金属アルコキシド基を有する化合物または有機／金属アルコキシド複合化合物を除去することが必要になる場合がある。

【0028】上記過剰の金属アルコキシド基を有する化合物または有機／金属アルコキシド複合化合物の除去方法は、該金属アルコキシド基を有する化合物または該有機／金属アルコキシド複合化合物を選択的に除去する方法であれば特に制限されない。例えば、前記有機溶媒により洗浄する方法が好適である。洗浄は、該有機溶媒に浸漬洗浄する方法、スプレー洗浄する方法、蒸気洗浄する方法等が好適に採用される。また、洗浄温度は、前記接触操作における温度が好適に採用される。

【0029】上記洗浄除去後、方法Aならびに方法Bでは加水分解を行う。かかる加水分解により、金属アルコキシド基を有する化合物または有機／金属アルコキシド複合化合物が縮合し、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合体薄膜が形成される。上記加水分解は、公知の方法が特に制限なく採用される。例えば、金属アルコキシド基を有する化合物または有機／金属アルコキシド複合化合物を吸着させた固体を水に浸漬する操作が最も一般的である。該水としては、不純物等の混入を防止し、高純度の金属酸化物を生成するために、イオン交換水を用いることが好ましい。また、加水分解において、酸や塩基などの触媒を用いることにより、これらの工程に必要な時間を大幅に短縮することも可能である。また、金属アルコキシド基を有する化合物または有機／金属アルコキシド複合化合物を吸着させた固体を少量の水を含んだ有機溶媒に浸漬することでも加水分解を行うことが可能である。また、金属化合物のうち水との反応性が高いものは、空気中の水蒸気と反応することで、加水分解を行うこともできる。加水分解後、必要により、窒

素ガス等の乾燥用ガスにより表面を乾燥させる。これによって、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合体薄膜が得られる。

【0030】方法Bでは、上記一連の操作を1回以上繰り返して施すことにより、有機／金属酸化物複合体薄膜をナノメートルレベルで膜厚の調整を行うことが可能である。即ち、方法Bでの有機／金属酸化物複合体薄膜における膜厚の調整は、加水分解によって形成された表面薄膜に存在する水酸基を利用して、有機／金属アルコキシンド複合化合物との接触による化学吸着、過剰の吸着物質の除去、及び加水分解の操作を繰り返して行うことによって達成される。

【0031】方法Aでは、固体表面に形成された上記金属酸化物薄膜の層の上に、さらに「金属酸化物薄膜表面に化学吸着し且つ表面に金属アルコキシンド基に対する反応性基を形成し得る有機化合物」（以下「吸着活性有機物」という）の化学吸着を行う。まず、金属酸化物薄膜を有する固体と吸着活性有機物とを接触させる方法は、該固体表面に飽和吸着させる方法が特に制限なく採用される。一般には、吸着活性有機物を有機溶媒に溶解させた溶液に固体を浸漬するか、該溶媒をスピコート等の方法により固体表面に塗布する方法が好適に用いられる。ここで用いる溶媒は、特に制限されない。例えば、メタノール、エタノール、トルエン、プロパノール、ベンゼン等を単独で或いはこれらを混合して用いることができる。

【0032】上記溶液中の吸着活性有機物の濃度は、1～100mM程度が好適である。さらに、接触時間及び温度は、用いられた吸着活性有機物を有する化合物の活性によって異なり、一概に限定することはできないが、一般には、1分から数時間で、0～100℃の範囲内で決定すればよい。上記の接触操作により、固体の最外表面には、飽和吸着量の吸着活性有機物と物理吸着による吸着活性有機物とが存在する。均一で様な薄膜を得るためには、上記過剰に吸着する吸着活性有機物を除去することが必要になる場合がある。該吸着活性有機物の除去方法は、該吸着活性有機物を選択的に除去する方法であれば特に制限されない。例えば、有機溶媒により洗浄する方法が好適である。洗浄は、該有機溶媒に浸漬洗浄する方法、スプレー洗浄する方法、蒸気洗浄する方法等が好適に採用される。また、洗浄温度は、前記接触操作における温度が好適に採用される。

【0033】方法Aでは、以上の操作により、固体表面に吸着活性有機物の薄膜が形成される。該吸着活性有機物薄膜の表面には、金属アルコキシンド基に対する反応性基が形成されており、前述の金属アルコキシンド基を有する化合物を再度吸着させることが可能となる。該吸着活性有機物薄膜の表面上に、前述の操作により金属酸化物薄膜を作成すると、方法Aにおける有機／金属酸化物複合体薄膜が形成される。方法Aでは、金属酸化物薄膜を

形成させる操作と吸着活性有機物の薄膜を形成させる操作を繰り返し行うことで、操作を1回以上繰り返して施すことにより、該有機／金属酸化物複合体薄膜をナノメートルレベルで膜厚の調整を行うことが可能である。

【0034】本発明の薄膜材料を調製するために、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する回数や形式の順番については特に制限されない。例えば、金属酸化物薄膜の作成を1回以上繰り返した後に方法Aでの有機／金属酸化物複合薄膜を形成することも可能であり、金属酸化物薄膜の作成を1回以上繰り返した後に方法Bでの有機／金属酸化物複合薄膜を形成することも可能である。また、方法Aと方法Bを組み合わせると有機／金属酸化物複合薄膜を形成することも可能である。以上により作成された有機／金属酸化物複合薄膜から酸素プラズマ処理により有機成分を取り除くことで本発明におけるアモルファス状金属酸化物の薄膜材料が形成される。なお、酸素プラズマ処理の予備操作として、洗浄等によりある程度の有機成分を除去しておいてもよい。

【0035】酸素プラズマ処理の温度および時間は、製造されるアモルファス状金属酸化物の薄膜材料の有機成分含有率ならびに密度に影響を与える。また、有機成分の除去に必要とされる時間は、有機／金属酸化物複合薄膜の組成や膜厚ならびに用いた有機成分の化学構造により異なるため、一概に限定することはできない。一般には、温度を0～200℃の間で決定すればよく、時間を1分から10時間の間で決定すればよい。酸素プラズマ処理に用いられる酸素分圧は、150～200mTorrの範囲が好適に用いられる。また、酸素プラズマ処理における高周波出力は、5～40Wの範囲が好適に用いられる。これらの酸素プラズマ処理方法の詳細については、後述する実施例の態様を参考にすることができる。

【0036】以上により、有機／金属酸化物複合薄膜から有機成分が取り除かれ、本発明におけるアモルファス状金属酸化物の薄膜材料が形成される。いかなる理論にも拘泥するものではないが、このようなアモルファス状金属酸化物薄膜が形成される理由は、以下の原理に基づくと考えられる。本発明での有機／金属酸化物複合薄膜は、溶液からの化学吸着と洗浄操作により固体表面に形成される。この化学吸着により形成される超薄膜の厚みは、通常0.5～10nmの範囲にあり、0.5～2nmであることが多い。例えば、方法Aを用いた実施例1での該複合薄膜の厚みは、0.66nmである。このような超薄膜構造を有する複合薄膜中での有機成分が占める大きさは、各吸着サイクルで形成される複合薄膜の膜厚を超えることはない。即ち、有機成分の厚みは、通常0.5～10nmの範囲にあり、0.5～2nmであることが多い。

【0037】複合薄膜中での有機成分の広がり、用いる有機成分の分子構造により変化するが、大きな分子を

用いたとしても、0.5~100nmの範囲内にあり、一般には0.5~10nmであることが多い。従って、該複合薄膜における有機成分は、厚みが0.5~2nmで広がり直径0.5~10nmであることが多い。その形態は、分子1個のサイズのドット状構造、分子1個のサイズの直径を有するひも状構造、分子1個の厚みを有する板状の構造等、様々なものが考えられるが、その体積は、上記範囲を超えるものではない。

【0038】即ち、本発明での有機/金属酸化物複合薄膜における有機成分の厚みは、分子的な厚み（通常0.5~10nm）を超えるものではなく、本発明での有機/金属酸化物複合薄膜における有機成分の広がり、分子のサイズ（通常0.5~100nm）を超えるものではない。本明細書でいう「有機成分が分子的に分散した」という用語は、このような意味で用いられているものである。

【0039】本発明での有機/金属酸化物複合薄膜は、分子的な厚みの有機/金属酸化物複合薄膜あるいは分子的な厚みの有機/金属酸化物複合薄膜の積層体の構造を有する。このような複合薄膜中の個々の金属酸化物層は、加水分解操作後に形成されるため、金属酸化物の共有結合ネットワークが構築されている。この共有結合ネットワーク構造は、酸素プラズマ処理における数オングストロームのサイズの活性化した酸素分子（主に酸素イオンや酸素ラジカル）を透過することが可能である。しかしながら、加水分解後に十分に発達した共有結合のネットワーク構造は、活性化した酸素分子に対して安定である。このような金属酸化物の共有結合ネットワークは、有機成分が除去された後も保持される。即ち、金属酸化物層は自己支持性を有する。金属酸化物層に自己支持性は、後述する実施例により証明される。

【0040】本発明において製造されるアモルファス状金属酸化物薄膜の組織構造、その前駆体である有機/金属酸化物複合薄膜における有機成分と金属酸化物との複合化の如何により決定される。本発明では、有機成分が分子的に分散しており、膜厚が一定で組成の局在化がなく全体として均一な有機/金属酸化物複合薄膜が形成できるため、膜厚が一定で組成の局在化がなく全体として均一なアモルファス状金属酸化物薄膜が製造できる。また、有機/金属酸化物複合薄膜中の有機成分の比率を15~85重量%の範囲で制御できるため、アモルファス状金属酸化物薄膜の密度を0.5~3.0g/cm³の範囲で制御することが可能になる。

【0041】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0042】以下の実施例では、有機/金属酸化物複合薄膜が逐次、一定量で積層されていることを示すために、水晶振動子上への有機/金属酸化物複合薄膜の作成を行い、水晶振動子の振動数変化から薄膜重量の増加を見積もった。また、酸素プラズマ処理による有機成分の除去量も水晶振動子の振動数変化から見積もった。水晶振動子は、マイクロバランスとして知られ、振動数変化によりその電極表面上に形成された薄膜の重さを10⁻⁹gの精度で測定できるデバイスである。

【0043】水晶振動子は、金電極で被覆したものをピラナ処理（96%の硫酸と30%の過酸化水素水溶液の3:1混合溶液）で洗浄し、純水で十分に洗浄後、10mMのメルカプトエタノール溶液に12時間浸漬し、表面に水酸基を導入した後、エタノールで洗浄後、窒素ガスを吹き付けて十分に乾燥させたものを用いた。

【0044】酸素プラズマ処理により有機成分が除去されている様子は、赤外スペクトルによっても評価した。赤外スペクトルの測定のためには、基板として雲母を用い、その表面に有機/金属酸化物複合薄膜を作成した。また、紫外・可視吸収スペクトルの測定には、基板として石英板を用いた。

【0045】（実施例1）実施例1として、方法Aにより有機/金属酸化物複合薄膜の作成を行った。トルエンとエタノールの1:1（vol/vol）混合溶液にチタンブトキシド（Ti（OⁿBu）₄）を100mMになるように溶解し、この溶液に前記水晶振動子を25℃で3分間浸漬させ、次いで25℃のエタノールに1分間浸漬して洗浄後、25℃のイオン交換水に1分間浸漬して金属酸化物薄膜を形成させ、窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。水晶振動子の振動数を測定後、上記水晶振動子をポリアクリル酸（以下、これをPAAと呼ぶ）のエタノール溶液（1mg/ml）に10分間浸漬し、さらに25℃のエタノールに1分間浸漬して洗浄後、窒素ガスを吹き付けて乾燥させ、水晶振動子の振動数を測定した。以上の薄膜形成操作を繰り返して行い、有機/金属酸化物複合薄膜を形成させた。次に、上述の有機/金属酸化物複合薄膜を表面に有する水晶振動子を酸素プラズマ発生装置の試料室に入れ、酸素分圧176mTorr、高周波出力10Wの条件下、室温で20分間酸素プラズマを照射し、さらに、酸素分圧176mTorr、高周波出力20Wの条件下、室温で40分間酸素プラズマを照射した。

【0046】図1は、実施例1での有機/金属酸化物複合薄膜の積層化に基づく水晶振動子の振動数ならびに酸素プラズマ処理後の振動数変化を示すグラフである。ここで[-ΔF]は、有機/金属酸化物複合薄膜を形成する前の水晶振動子の振動数からの減少値を表す。図1に示されるように、有機/金属酸化物複合薄膜の積層化に比例して水晶振動子の振動数が減少した。この結果は、本実施例の方法によって、水晶振動子の電極表面に一定

重量の有機/金属酸化物複合薄膜が逐次形成されていることを示している。15サイクル後の振動数変化 ($\Delta F = 705.1$) から、膜厚は10nmと見積もられた。これにより、各サイクルにおける複合薄膜の膜厚の増加は6.6Åと計算された。また、チタンブトキシド (図1ではTiと記載) の吸着による振動数の減少値の総和は、412.5Hzであり、PAAの吸着による振動数の減少値の総和は、292.6Hzであった。酸素プラズマ処理を施すと、水晶共振子の振動数が299.5Hz増加した。この値は、PAAの吸着による振動数の減少値の総和とほぼ同じ値であり、本実施例の酸素プラズマ処理により有機成分が完全に除かれていることを示している。

【0047】また、本実施例での方法による有機/金属酸化物複合薄膜の形成と酸素プラズマ処理による有機成分の除去を確認するために、赤外スペクトルの測定を行った。試料として、新しく切開した雲母板上に上記操作により、チタンブトキシドとPAAとを5サイクル吸着させ、有機/金属酸化物複合薄膜を作成した。引き続き、酸素分圧176mTorr、高周波出力10Wの条件下、室温で10分間酸素プラズマを照射した。酸素プラズマの照射前後の赤外吸収スペクトルを図2に示した。

【0048】図2における1550 cm^{-1} と1710 cm^{-1} 付近の強い吸収は、それぞれチタン原子に配位しているPAAのカルボキシル基とチタン原子に配位していないPAAのカルボキシルのC=O伸縮振動に帰属される。酸素プラズマ処理後は、これらの吸収が完全に消失する。従って、本実施例での方法により形成された有機/金属酸化物複合薄膜から有機成分が除去されていることが明白である。

【0049】さらに、本実施例での方法により有機/金属酸化物複合薄膜から酸素プラズマ処理による有機成分を除去した後、アモルファス状金属酸化物薄膜が固体表面に存在していることを確認するために、紫外・可視吸収スペクトルの測定を行った。試料として、石英基板上に上記操作により、チタンブトキシドとPAAとを5サイクル吸着させ、有機/金属酸化物複合薄膜を作成した。引き続き、酸素分圧176mTorr、高周波出力10Wの条件下、室温で10分間酸素プラズマを照射した。酸素プラズマの照射前後の紫外・可視吸収スペクトルを図3に示した。

【0050】図3に示されるように、酸素プラズマ処理を行う前の試料は、332nmに吸収端を有するスペクトルを与える。一般に、チタン酸化物の結晶は、ルチル型結晶で413nm、アナターゼ型の結晶で387nmに吸収端を有することが知られている。本実施例で作成された有機/金属酸化物複合薄膜の吸収スペクトルは、バルク結晶状態のチタン酸化物の吸収端よりも著しく短波長シフトした吸収端を与える。この結果は、有機/金

属酸化物複合薄膜中のチタニア超薄膜が発達した結晶構造を持たないことを示している。酸素プラズマ処理を行った後の試料の吸収スペクトル、333nmに吸収端を与え、256nm付近に吸収極大を与える。酸素プラズマ処理後もチタニア超薄膜に由来する吸収が認められることは、本実施例での手法により固体表面にアモルファス状金属酸化物薄膜が存在していることを示している。酸素プラズマ処理後に300nm付近の吸光度が増加したことは、酸素プラズマ処理により、チタニア超薄膜の酸素原子とチタン原子との縮合が進み、金属酸化物の共有結合ネットワークより発達したことを示す。しかしながら、これは、チタニアの結晶化が進んでいるわけではない。以前の報告から、直径5.5nmのルチル型結晶や直径2.4nmのアナターゼ型粒子がそれぞれ398nm、370nmの吸収端を有することが知られている。本実施例で作成した薄膜材料の吸収スペクトルの吸収端は、これらのナノ粒子の吸収端よりも著しく短波長シフトしており、アモルファス状態のチタニア超薄膜が形成されていることを示している。

【0051】さらに、本実施例での方法により基板表面に均一なアモルファス状金属酸化物薄膜が形成されることを確認するために、走査電子顕微鏡による観察を行った。試料として、新しく切開した雲母基板上に上記操作により、チタンブトキシドとPAAとを5サイクル吸着させて有機/金属酸化物複合薄膜を作成し、引き続き、酸素分圧176mTorr、高周波出力10Wの条件下、室温で10分間酸素プラズマを照射した。さらに、試料のチャージアップを防ぐため、試料表面に2nmの白金コーティングを施し、加速電圧25kVで観察した。その結果を図4に示した。図4から明らかなように、アモルファス状金属酸化物薄膜は、基板に均一に形成されていることが確認できた。

【0052】さらに本実施例での方法により低密度のアモルファス状金属酸化物薄膜が形成されていることを確認するために、アモルファス状金属酸化物薄膜中への有機分子の取りこみを水晶振動子の振動数変化から評価した。本実施例での方法により、水晶振動子の電極上にチタンブトキシドとPAAとを15サイクル吸着させ、有機/金属酸化物複合薄膜を作成した。引き続き、酸素分圧176mTorr、高周波出力10Wの条件下、室温で20分間酸素プラズマを照射し、さらに酸素分圧176mTorr、高周波出力20Wの条件下、室温で40分間酸素プラズマを照射した。さらに、この水晶振動子を12mlのアセトニトリル溶液に浸漬し、水晶振動子の振動数が一定になった後、4-フェニルアゾ安息香酸のテトラヒドロフラン溶液 (50mM) を60 μL 添加した。4-フェニルアゾ安息香酸の添加する前後の水晶振動子の振動数変化を上記アセトニトリル中でモニターした。その結果を図5に示した。

【0053】図5から明らかなように、4-フェニルア

ゾ安息香酸の添加により、振動数が約 10 Hz 減少した。この結果は、本実施例での方法により作成したアモルファス状金属酸化物薄膜が分子サイズの空隙を有することを示している。溶液中での水晶振動子の振動数は、空気中での水晶振動子の振動数と必ずしも対応しないため、上記 10 Hz の振動数変化から 4-フェニルアゾ安息香酸の取りこみ量を見積もることはできない。このため、次に述べる紫外・可視吸収スペクトルの測定から、取りこみ量の評価を行った。図 6 には、フェニルアゾ安息香酸を取りこんだアモルファス状金属酸化物薄膜を有する上記の水晶振動子をアセトニトリルならびにイオン交換水で洗浄後、3.0 ml の 1% アンモニア水溶液に 25℃ で 30 分間浸漬し、その溶液の紫外・可視吸収スペクトルを測定した結果を示す。図 6 における 325 nm 付近に吸収極大を有するピークは、4-フェニルアゾ安息香酸に由来するピークであり、本実施例の方法で作成したアモルファス状金属酸化物薄膜の内部に 4-フェニルアゾ安息香酸が取りこまれていたことが確認できる。325 nm の吸光度から計算された 4-フェニルアゾ安息香酸の取りこみ量は、 1.82×10^{-9} モルであった。この値は、酸素プラズマ処理により取り除かれた PAA 重量の 1.56 倍であり、酸素プラズマ処理によ

り取り除かれた PAA のカルボキシル基のモル数に対して 0.5 倍のモル数に対応する。

【0054】さらに、本実施例での方法によりアモルファス状金属酸化物薄膜を製造する際、酸素プラズマ処理の時間と有機成分の除去量、ならびに有機/金属酸化物複合薄膜の膜厚と酸素プラズマ処理による有機成分の除去量に関する知見を得るために、異なる膜厚を有する有機/金属酸化物複合薄膜を作成し、これらの酸素プラズマ処理時間に対する有機成分の除去量を水晶振動子の振動数変化から評価した。試料として、本実施例での方法により、水晶振動子の電極上にチタンブトキシドと PAA とを 15 サイクル吸着させた有機/金属酸化物複合薄膜、ならびにチタンブトキシドと PAA とを 20 サイクル吸着させた有機/金属酸化物複合薄膜を作成した。これらの複合薄膜を、酸素分圧 176 mTorr、高周波出力 10 W の条件下、室温で 10 分間酸素プラズマ照射を 2 回行い、更に、酸素分圧 176 mTorr、高周波出力 20 W の条件下、室温で 20 分間酸素プラズマ照射を 2 回行い、各酸素プラズマ照射後に水晶振動子の振動数を測定した。結果を表 1 に示した。

【0055】

【表 1】

	15 サイクルフィルム	20 サイクルフィルム
有機/金属酸化物複合薄膜の形成による水晶振動子の振動数変化	705.1 Hz	961.5 Hz
有機/金属酸化物複合薄膜中での金属酸化物の吸着による振動数変化	412.5 Hz	510.4 Hz
有機/金属酸化物複合薄膜中での PAA の成長による振動数変化	292.6 Hz	451.1 Hz
10 W、10 min 照射	260.2 Hz	297.1 Hz
更に 10 W、10 min 照射	279.3 Hz	301.8 Hz
更に 20 W、20 min 照射	296.3 Hz	299.7 Hz
更に 20 W、20 min 照射	299.5 Hz	296.4 Hz

【0056】表 1 に示されるように、15 サイクル吸着されたフィルムと 20 サイクル吸着されたフィルムでは、酸素プラズマ処理による最終的な有機成分の除去量が等しい。この結果は、本実施例の方法により有機成分を除去できる厚みが 10 nm 程度であることを示している。もちろん、有機成分を除去できる厚みは、有機/金属酸化物複合薄膜の複合組成や温度等により変化する。但し、本発明の方法で作成できるアモルファス状金属酸化物薄膜の厚みは、50 nm 以下であることが好ましい。なお、表 1 から明らかなように、本実施例で作成した有機/金属酸化物複合薄膜では、酸素分圧 176 mTorr、高周波出力 10 W の条件下、室温で 10 分間酸素プラズマ照射すると、ほぼ全ての有機成分を取り除くことができる。

【0057】（実施例 2）実施例 2 として、方法 B により有機/金属酸化物複合薄膜の作成を行った。トルエンとエタノールの 2:1 (vol/vol) 混合溶液を溶

媒として、100 mM のチタンブトキシド ($\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$) と 25 mM の 4-フェニルアゾ安息香酸を含む混合溶液 (10 ml) を調製し、室温で 16 時間攪拌した。この溶液に 50 μL の水を添加し、さらに室温で 4 時間攪拌し、この溶液をトルエンで 20 倍に希釈した。

【0058】上記溶液に水晶振動子を 25℃ で 1 分間浸漬させ、次いで 25℃ のトルエンに 1 分間浸漬して洗浄後、窒素ガスを吹き付けて乾燥させ、水晶振動子の振動数を測定しながら大気中に放置した。水晶振動子の振動数は、固体表面のアルコキシドが大気中の水分により加水分解されている間は安定しない。しかし、数 10 分後、一定の値を示す。上記の吸着、洗浄、乾燥、加水分解の操作を 10 回繰り返して行い、有機/金属酸化物複合薄膜を形成させた。次に、上述の有機/金属酸化物複合薄膜を表面に有する水晶振動子を酸素プラズマ発生装置の試料室に入れ、酸素分圧 176 mTorr、高周波

出力 10 W の条件下、室温で 10 分間酸素プラズマを照射した。

【0059】図 7 は、実施例 2 での有機／金属酸化物複合薄膜の積層化に基づく水晶振動子の振動数ならびに酸素プラズマ処理後の振動数変化を示すグラフである。ここで $[-\Delta F]$ は、有機／金属酸化物複合薄膜を形成する前の水晶振動子の振動数からの減少値を表す。図 7 に示されるように、有機／金属酸化物複合薄膜の積層化に比例して水晶振動子の振動数が減少した。この結果は、本実施例の方法によって、水晶振動子の電極表面に一定重量の有機／金属酸化物複合薄膜が逐次形成されていることを示している。10 回の積層化後の振動数変化 ($-\Delta F$) は、273.6 Hz であった。酸素プラズマ処理を施すと、水晶振動子の振動数が 52.3 Hz 増加した。この結果は、酸素プラズマ処理により有機成分が除かれていることを示している。

【0060】さらに、本実施例での方法により有機／金属酸化物複合薄膜から酸素プラズマ処理による有機成分が除去され、アモルファス状金属酸化物薄膜が固体表面に形成されることを確認するために、紫外・可視吸収スペクトルの測定を行った。試料として、上記操作により石英基板上へ 10 回の積層化を行い、有機／金属酸化物複合薄膜を作成した。引き続き、酸素分圧 17.6 mTorr、高周波出力 10 W の条件下、室温で 10 分間酸素プラズマを照射した。酸素プラズマの照射前後の紫外・可視吸収スペクトルを図 8 に示した。

【0061】図 8 に示されるように、酸素プラズマ処理を行う前の試料は、234 nm と 325 nm 付近に 4-フェニルアゾ安息香酸に特徴的な吸収端を有するスペクトルを与える。酸素プラズマ処理を行った後の試料の吸収スペクトルでは、234 nm 付近の吸収が減少し、325 nm 付近の吸収がほぼ消失する。この結果は、本実施例での酸素プラズマ処理により、有機／金属酸化物複合薄膜から有機成分である 4-フェニルアゾ安息香酸が除去されていることを示している。一方、酸素プラズマ処理を行った後の試料の吸収スペクトルでは、330 nm に吸収端を与え、256 nm 付近に吸収極大を与える。この結果は、本実施例での手法により固体表面にアモルファス状金属酸化物薄膜が形成されていることを示している。

【0062】(実施例 3) 切開した雲母板をポリジアリルジメチルの 1 mg/ml の水溶液に 25℃で 2 分間浸漬し、次いで 25℃のイオン交換水に 1 分間浸漬した。さらに、1 mg/ml のポリスチレンスルホン酸水溶液に 25℃で 2 分間浸漬し、次いで 25℃のイオン交換水に 1 分間浸漬した。さらに、上記ポリジアリルジメチル水溶液に 25℃で 2 分間浸漬し、次いで 25℃のイオン交換水に 1 分間浸漬することで、表面が正電荷の高分子超薄膜を雲母板上に形成させた。次に、この雲母板を、表面にカルボキシル基を有するポリスチレン粒子 (直径

500 nm、市販されている) の 0.27 重量% の水溶液に室温で 10 分間浸漬し、該ポリスチレン粒子を基板表面に吸着させた。

【0063】この基板を 100 mM のチタンイソプロポキシドのエタノール溶液に 2 分間浸漬し、エタノールに 1 分間浸漬して洗浄後、イオン交換水に 1 分間浸漬して表面に化学吸着したチタンイソプロポキシドを加水分解させた。この基板に窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。次いでこの基板を 1 mg/ml の PAA 水溶液に 2 分間浸漬し、イオン交換水に 1 分間浸漬して洗浄後、窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。この上記チタンイソプロポキシドの吸着操作とエタノールによる洗浄操作、イオン交換水による加水分解操作、窒素ガスによる乾燥操作、PAA の吸着操作、イオン交換水による加水分解操作、ならびに窒素ガスによる乾燥操作を 5 回繰り返した。次いでこの基板を 100 mM のチタンイソプロポキシドのエタノール溶液に 2 分間浸漬し、エタノールに 1 分間浸漬して洗浄後、イオン交換水に 1 分間浸漬して表面に化学吸着したチタンイソプロポキシドを加水分解させた。この基板に窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。

【0064】次に、この基板を酸素分圧 180 mTorr、高周波出力 20 W の条件下、室温で 1 時間酸素プラズマ照射を行った。次に、この基板表面に 2 nm の白金コーティングを施し、加速電圧 25 kV で走査電子顕微鏡による観察を行った。この走査型電子顕微鏡写真を図 9 に示した。図 9 に示されるように、直径約 300 nm の粒状のものが、幅約 10~50 nm の紐状構造体で架橋された薄膜が観察され、その基板に対する被覆率は約 60% であった。さらにその薄膜の内部構造を詳細に観察すると、粒状部分は中空構造であることが判明した。酸素プラズマ処理前では、このような薄膜構造は基板表面に観察されなかった。このことから、中空状のアモルファス状金属酸化物の薄膜材料が本実施例での手法により製造できることが示された。

【0065】(実施例 4) 切開した雲母板をポリジアリルジメチルの 1 mg/ml の水溶液に 25℃で 2 分間浸漬し、次いで 25℃のイオン交換水に 1 分間浸漬した。さらに、1 mg/ml のポリスチレンスルホン酸水溶液に 25℃で 2 分間浸漬し、次いで 25℃のイオン交換水に 1 分間浸漬した。さらに、上記ポリジアリルジメチル水溶液に 25℃で 2 分間浸漬し、次いで 25℃のイオン交換水に 1 分間浸漬することで、表面が正電荷の高分子超薄膜を雲母板上に形成させた。次に、この雲母板を、表面にカルボキシル基を有するポリスチレン粒子 (直径 500 nm、市販されている) の 0.5 重量% の水溶液に室温で 2 分間浸漬し、該ポリスチレン粒子を基板表面に吸着させた。次いで、この基板を 100 mM のチタンイソプロポキシドのエタノール溶液に 2 分間浸漬し、エタノールに 1 分間浸漬して洗浄後、イオン交換水に 1 分間浸漬して表面に化学吸着したチタンイソプロポキシド

を加水分解させた。この上記チタンイソプロポキシドの吸着操作とエタノールによる洗浄操作、ならびにイオン交換水による加水分解操作を10回繰り返した後、窒素ガスを吹き付けて十分に乾燥させた。次に、この基板を酸素分圧180mTorr、高周波出力20Wの条件下、室温で1時間間酸素プラズマ照射を行った。次に、この基板表面に2nmの白金コーティングを施し、加速電圧25kVで走査電子顕微鏡による観察を行った。この走査型電子顕微鏡写真を図10に示した。

【0066】図10に示されるように、直径約250nmの粒状のものが、幅約10~50nmの紐状構造体で架橋された薄膜が観察され、その基板に対する被覆率は約90%であった。さらにその薄膜の内部構造を詳細に観察すると、粒状部分は中空構造であることが判明した。酸素プラズマ処理前では、このような収縮した薄膜構造は基板表面に観察されなかった。このことから、中空状のアモルファス状金属酸化物の薄膜材料が本実施例での手法により製造できることが示された。

【0067】(実施例5) 実施例5として、複数の金属アルコキシド化合物を用い、方法Aにより有機/金属酸化物複合薄膜の作成を行った。本実施例は、本発明の方法により、アモルファス状複合金属酸化物薄膜が形成できることを示すものである。トルエンとエタノールの1:1(vol/vol)混合溶液にジルコニウムブトキシド($Zr(O^iBu)_4$)を20mMになるように溶解し、この溶液に前記水晶振動子を25℃で1分間浸漬させ、次いで25℃のエタノールに1分間浸漬して洗浄後、25℃のイオン交換水に1分間浸漬して金属酸化物薄膜を形成させ、窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。水晶振動子の振動数を測定後、上記水晶振動子をPAAのエタノール溶液(1mg/mL)に10分間浸漬し、さらに25℃のエタノールに1分間浸漬して洗浄後、窒素ガスを吹き付けて乾燥させ、水晶振動子の振動数を測定した。以上の薄膜形成操作を7回繰り返して行い、有機/金属酸化物複合薄膜を形成させた。

【0068】一方、トルエンとエタノールの1:1(vol/vol)混合溶液にチタンブトキシド($Ti(O^iBu)_4$)を100mMになるように溶解し、この溶液に前記、有機/金属酸化物複合薄膜を表面に有する水晶振動子を25℃で3分間浸漬させ、次いで25℃のエタノールに1分間浸漬して洗浄後、25℃のイオン交換水に1分間浸漬して金属酸化物薄膜を形成させ、窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。水晶振動子の振動数を測定後、上記水晶振動子をPAAのエタノール溶液(1mg/mL)に10分間浸漬し、さらに25℃のエタノールに1分間浸漬して洗浄後、窒素ガスを吹き付けて乾燥させ、水晶振動子の振動数を測定した。以上の薄膜形成操作を7回繰り返して行い、有機/金属酸化物複合薄膜を形成させた。

【0069】次に、上述のPAA/ジルコニアとPAA

/チタニア層からなる有機/金属酸化物複合薄膜を表面に有する水晶振動子を酸素プラズマ発生装置の試料室に入れ、酸素分圧176mTorr、高周波出力10Wの条件下、室温で10分間酸素プラズマを照射した。

【0070】図11には、実施例5での有機/金属酸化物複合薄膜の積層化に基づく水晶振動子の振動数ならびに酸素プラズマ処理後の振動数変化を示すグラフである。ここで $[-\Delta F]$ は、有機/金属酸化物複合薄膜を形成する前の水晶振動子の振動数からの減少値を表す。

【0071】図11に示されるように、有機/金属酸化物複合薄膜の積層化に比例して水晶振動子の振動数が減少した。この結果は、本実施例の方法によって、水晶振動子の電極表面に一定重量の有機/金属酸化物複合薄膜が逐次形成されていることを示している。その振動数変化から、ジルコニウムブトキシドとPAAから得られる複合薄膜における1サイクル当たりの膜厚の増加は21Åと見積もられ、チタニウムブトキシドとPAAから得られる複合薄膜における1サイクル当たりの膜厚の増加は9Åと見積もられた。また、複合薄膜中のPAAの吸着による振動数の減少値の総和は、341.1Hzであった。酸素プラズマ処理を施すと、水晶振動子の振動数が354.4Hz増加した。この値は、PAAの吸着による振動数の減少値の総和とほぼ同じ値であり、本実施例の酸素プラズマ処理により有機成分が完全に除かれていることを示している。

【0072】さらに、本実施例での方法により表面層にチタニア層を有し、下層にジルコニア層を有するアモルファス状複合金属酸化物薄膜が形成されていることを示すために、XPSスペクトルの角度依存性を測定した。試料として、石英基板上に上記操作により、ジルコニウムブトキシドとPAAとを7サイクル吸着させ、さらにチタニウムブトキシドとPAAとを7サイクル吸着させて作製した有機/金属酸化物複合薄膜、またこの複合薄膜に酸素分圧176mTorr、高周波出力10Wの条件下、室温で10分間酸素プラズマを照射した薄膜を用いた。XPS測定では、試料表面に対して垂直な方向に検出器を置いた角度を90度、試料表面に対して平行な方向に検出器を置いた角度を0度と定義し、5度から90度の間で測定を行った。XPSスペクトルから見積もられたチタニウム原子とジルコニウム原子の組成比の検出角度依存性を図12に示す。ここで、(●)と(○)は、それぞれ有機/金属酸化物複合薄膜とアモルファス状複合金属酸化物薄膜の組成比を示す。挿入図は、アモルファス状複合金属酸化物薄膜の値の拡大図である。

【0073】図12から明らかなように、有機/金属酸化物複合薄膜では、検出器の角度が小さい場合は、チタニウム原子の組成比が大きく、表面層にチタニウム原子が多く存在することが明らかである。また、検出器の角度が大きくなると、チタニウム原子に対するジルコニウム原子の組成比が増大し、表面から深いところではジル

コニウム原子の存在量が増加することが分かる。酸素プラズマ処理後のフィルムでは、角度依存性が小さくなるものの、やはり表面層ではチタニウム原子が多く、下層ではジルコニウム原子の組成比が増加する。角度依存性の低下は、有機成分の除去によりXPSスペクトルの検出深度が深くなったためと考えられる。また、酸素プラズマ処理により、チタニア層とジルコニア層とが部分的に融合し、ナノ傾斜構造が形成されているとも考えられる。いずれにしても、XPSスペクトルでジルコニウム原子とチタニウム原子が検出されることから、本実施例の方法により、複合金属酸化物の薄膜材料が得られることは明らかである。

【0074】さらに本実施例の方法により、多孔性のアモルファス状複合金属酸化物の薄膜材料が形成されることを示すために、透過型電子顕微鏡観察を行った。試料として、石英基板上に上記操作により、ジルコニウムブトキシドとPAAとを7サイクル吸着させ、さらにチタニウムブトキシドとPAAとを7サイクル吸着させて作製した有機／金属酸化物複合薄膜を酸素分圧176mTorr、高周波出力10Wの条件下、室温で10分間酸素プラズマを照射し、得られた薄膜材料を削り取り、電子顕微鏡用のフォルダー上に固定化した。その撮影像を図13に示す。図13から、本実施例の方法により作成されたアモルファス状複合金属酸化物薄膜が、約2ナノメートルの空隙を一様に有する多孔性薄膜であることは明らかである。

【0075】

【発明の効果】本発明によれば、ナノメートル領域で厚み精度が良い低密度のアモルファス状金属酸化物薄膜を提供することができる。また、組成や組織構造が異なる広範囲のアモルファス状金属酸化物薄膜を提供することができ、その密度を制御することもできる。さらに、溶液からの吸着に基づくため穏和な条件下且つ簡単な操作で、あらゆる形状の表面や大面積の基板にアモルファス状金属酸化物薄膜を確実に製造することができる。

【0076】組成や密度が制御されたアモルファス状金属酸化物薄膜は、従来の酸化物薄膜とは異なる物理化学的特性や電子特性を制御することが可能となる。低密度の酸化物薄膜は、従来のCVD法やイオンビームスパッタリング法では作成不可能な新しい物性を有する薄膜材料を提供することができる。このため、超低誘電率薄膜材料としての利用や各種センサーの製造などに応用されることが期待でき、特に10～20nmのサイズでパターン化された回路や凹凸のある電子回路の絶縁材料として、あるいは固体表面で超微細加工を施す際のマスキングあるいはコーティング手法としても有望である。

【0077】本発明により製造される低密度のアモルファス状金属酸化物薄膜は、極めて多くの分子的なサイズの空隙を有する。従って、触媒の担持やイオンの取りこみを利用した新しい物質合成にも利用できる。また、材

料表面に異なる化学的・力学的・光学的特性を付与することができ、光触媒や超親水性表面として応用も期待できる。

【0078】さらに、本発明によって製造される低密度のアモルファス金属酸化物薄膜は、大きな孔径を有する多孔質材料上に作成することで、機械的強度が向上する。この結果、分子ふるいとしての利用が可能となり、特定の溶液やガスの選択的透過が可能となる。このような支持基板上的薄膜は、分離材料として利用でき、特定ガスの選択的透過は燃料電池の構成要素としても重要となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1の有機／金属酸化物複合薄膜の積層化に基づく水晶振動子の振動数変化ならびに酸素プラズマ処理による水晶振動子の振動数変化を示す図である。

【図2】 実施例1の有機／金属酸化物複合薄膜ならびにアモルファス状金属酸化物薄膜の赤外吸収スペクトルを示す図である。

【図3】 実施例1の有機／金属酸化物複合薄膜ならびにアモルファス状金属酸化物薄膜の紫外・可視吸収スペクトルを示す図である。

【図4】 実施例1のアモルファス状金属酸化物薄膜表面の走査型電子顕微鏡による撮影像を示す図である。

【図5】 実施例1のアモルファス状金属酸化物薄膜への4-フェニルアゾ安息香酸の吸着に基づく水晶振動子の振動数変化を示す図である。

【図6】 実施例1の4-フェニルアゾ安息香酸を吸着したアモルファス状金属酸化物薄膜から4-フェニルアゾ安息香酸を脱着させた溶液の紫外・可視吸収スペクトルを示す図である。

【図7】 実施例2の有機／金属酸化物複合薄膜の積層化に基づく水晶振動子の振動数変化ならびに酸素プラズマ処理による水晶振動子の振動数変化を示す図である。

【図8】 実施例2の有機／金属酸化物複合薄膜の酸素プラズマ処理前後の紫外・可視吸収スペクトルを示す図である。

【図9】 実施例3のアモルファス状金属酸化物薄膜表面の走査型電子顕微鏡による撮影像を示す図である。

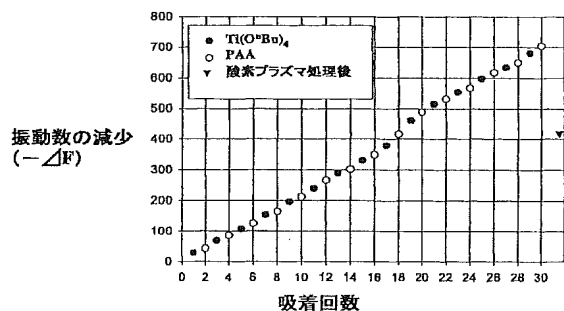
【図10】 実施例4のアモルファス状金属酸化物薄膜表面の走査型電子顕微鏡による撮影像を示す図である。

【図11】 実施例5の有機／金属酸化物複合薄膜の積層化に基づく水晶振動子の振動数変化ならびに酸素プラズマ処理による水晶振動子の振動数変化を示す図である。

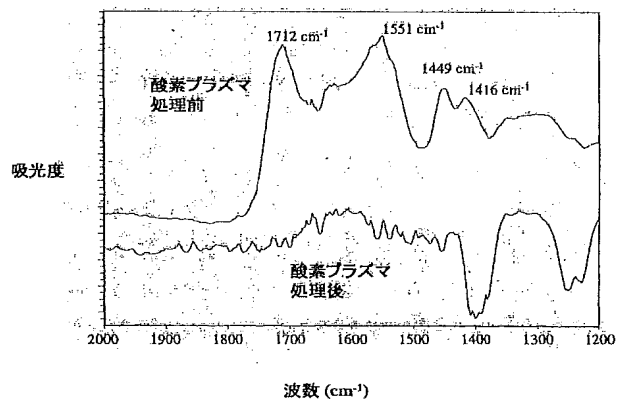
【図12】 実施例5の有機／金属酸化物複合薄膜ならびに酸素プラズマ処理後に形成されたアモルファス状複合金属酸化物薄膜において、XPSスペクトルから見積もられたチタニウム原子とジルコニウム原子の組成比の検出角度依存性を示す図である。(●)と(○)は、それぞれ有機／金属酸化物複合薄膜とアモルファス状複合金

属酸化物薄膜の組成比を示す。挿入図は、アモルファス状複合金属酸化物薄膜の値の拡大図である。

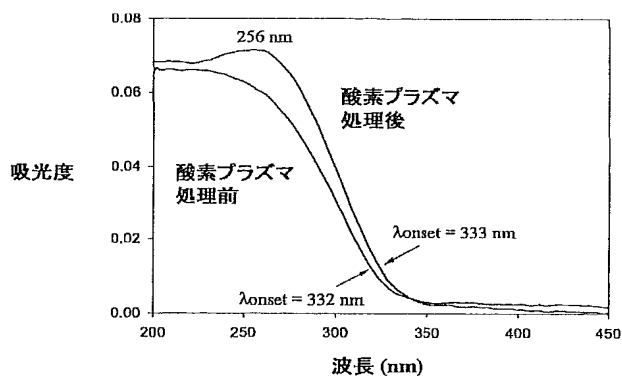
【図 1】



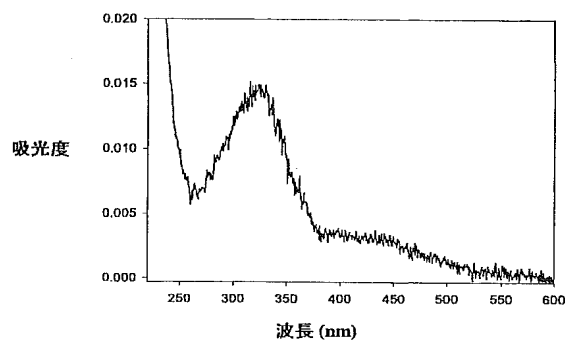
【図 2】



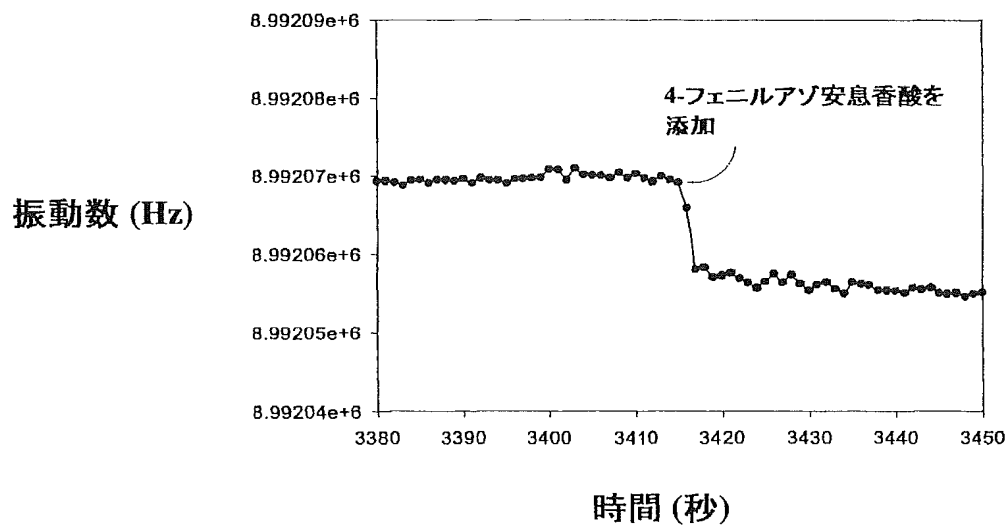
【図 3】



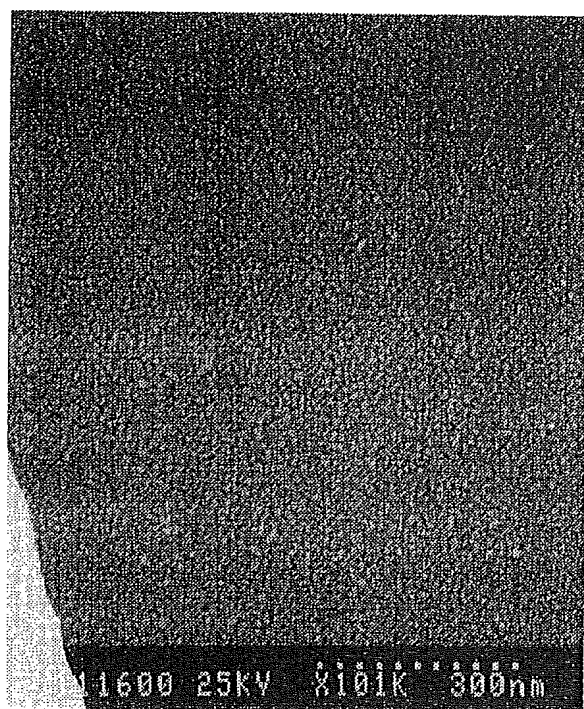
【図 6】



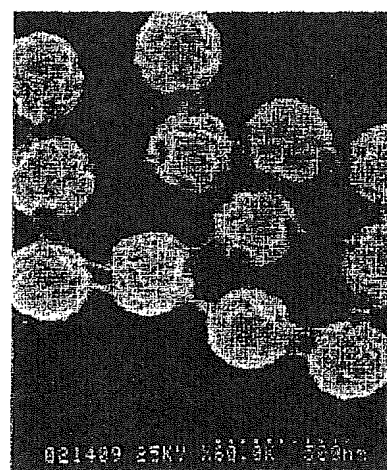
【図 5】



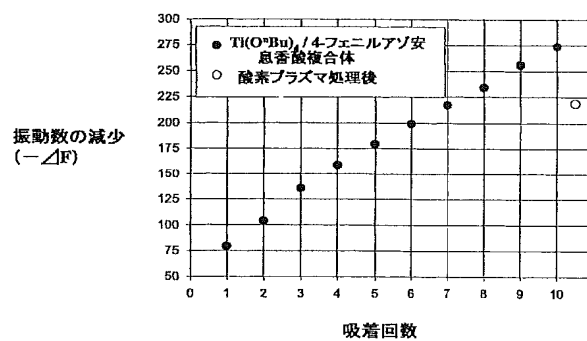
【図 4】



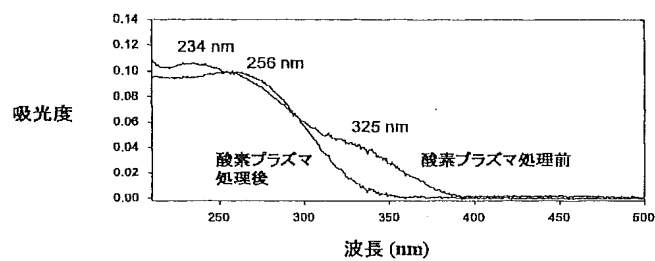
【図 9】



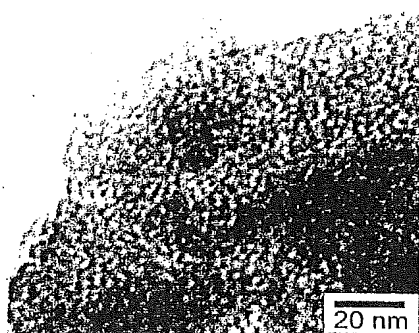
【図 7】



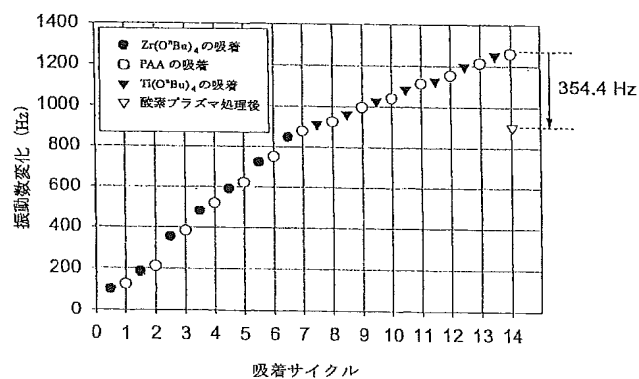
【図 8】



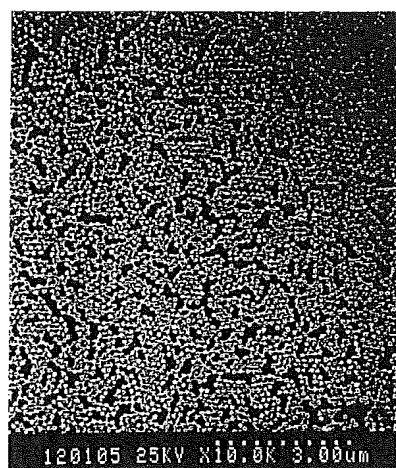
【図 13】



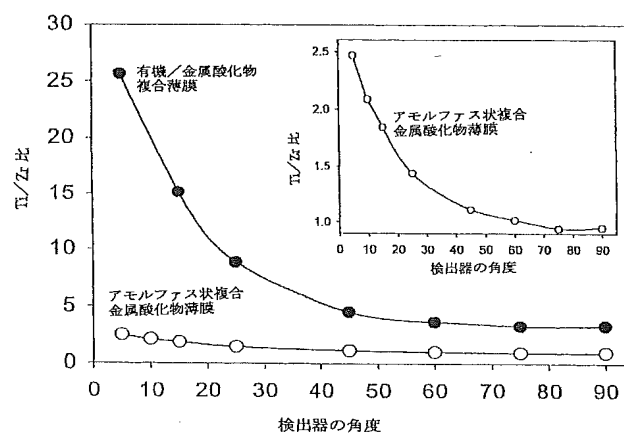
【図 11】



【図 10】



【図 12】



フロントページの続き

(72)発明者 藤川 茂紀
 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所
 内
 (72)発明者 黄 建国
 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所
 内

F ターム (参考) 4G042 DA01 DA02 DB16 DC03 DD02
 DD11 DE09 DE12
 4G047 CA01 CA08 CB04 CB06 CC03
 CD02
 4G048 AA02 AA03 AB01 AB02 AC08
 AD02 AE05 AE08